

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-164872

(43)Date of publication of application : 25.06.1990

(51)Int.Cl.

C07D251/18
// C08F 8/30
C08F 14/18
C08G 73/10

(21)Application number : 63-319384

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 20.12.1988

(72)Inventor : OISHI TETSUYA

(54) FLUORINE-CONTAINING GUANAMINE COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF

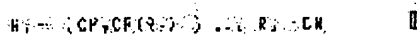
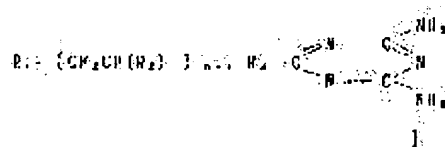
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A fluorine-containing guanamine compound shown by formula I [R1 is CF3, C2F5, C3F7, (CF3)2CF, C4F9 or (CF3)2CFO; R2 is methylene, ethylene, trimethylene or propylene; n is 1-7].

EXAMPLE: 2,4-Diamino-6-(2,2,2-trifluoroethyl)-s-triazine.

USE: A polymerizable monomer, a raw material for various fluorine-containing compound derivative, etc.

PREPARATION: A fluorine-containing nitrile shown by formula II is reacted with dicyandiamide to give a fluorine-containing guanamine compound shown by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-164872

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月25日

C 07 D 251/18
// C 08 F 8/30
14/18
C 08 G 73/10

MHF

7822-4C
7921-4J

NTF

8830-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 20 頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素グアナミン化合物及びその製造法

⑯ 特 願 昭63-319384

⑰ 出 願 昭63(1988)12月20日

⑱ 発 明 者 大 石 哲 也 神奈川県鎌倉市長谷4丁目1番28号

⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

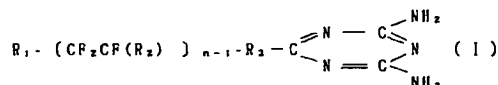
明 細 書

1. 発明の名称

含フッ素グアナミン化合物及びその製造法

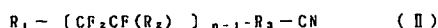
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(CF_3)_2CF$ 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CF-O$ 基の中から選ばれる1種、 R_2 はF原子および/又は CF_3 基、 R_3 はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1種、 n は1~7の中から選ばれる整数を示す)で表わされる含フッ素グアナミン化合物。

(2) 一般式



(式中、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(CF_3)_2CF$ 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CF-O$ 基の中から選ばれる1種、 R_2 はF原子および/又は CF_3 基、 R_3 はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1

種、 n は1~7の中から選ばれる整数を示す)

で表わされる含フッ素ニトリルとジシアンジアミドとを反応させることを特徴とする含フッ素グアナミン化合物の製造法。

(3) 請求項2記載の含フッ素グアナミン化合物の製造法において、塩基性化合物の存在下にて反応させることを特徴とする含フッ素グアナミン化合物の製造法。

(4) 請求項2および3記載の含フッ素グアナミン化合物の製造法において、非水プロトン溶媒および非プロトン極性溶媒の中から選ばれる少なくとも1種を含有する溶媒中にて反応させることを特徴とする含フッ素グアナミン化合物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

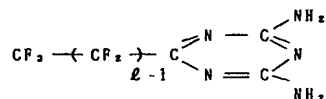
(産業上の利用分野)

本発明は、重合性モノマー、各種含フッ素化合物誘導体の原料等として有用である新規な含フッ素グアナミン化合物及びその製造法に関する。

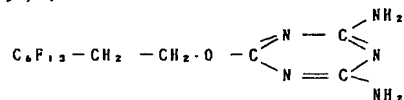
(従来の技術とその問題点)

従来、含フッ素置換基を有するグアナミン化合

物としては、



(式中、 ℓ は 1~15 の中から選ばれる整数を示す)、



等が知られている。

しかしながら、前者公知の化合物は、含フッ素脂肪酸エステルとビグアニドを原料としてのみ製造されるが、該原料の製造に際し複雑な工程を要すること、該原料の安定性が良くないため取扱いが難しいこと、前者公知化合物の製造における収率が好ましくなく、精製分離等の工程が煩雑であること、更には該化合物におけるアミノ基の反応性が著しく乏しく、アミノ基を反応させることによって提供される有用な各種含フッ素化合物誘導体、含フッ素樹脂の製造が著しく制限されること等の欠陥を有し、また後者公知の化合物は、製造

に際し副生物の生成が多く、更にその精製分離が難しいこと、該公知化合物中の含フッ素置換基が加水分解、熱、光等により容易に離脱し、所期の機能を長期にわたり維持することが困難であること等の欠陥を有し、これらの公知化合物は、製造及び使用にあたり技術的、経済的に著しく制限を受けていた。

(問題点を解決する為の手段)

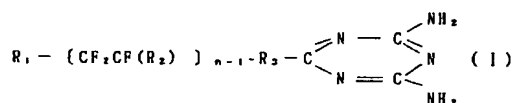
本発明者は、含フッ素置換基を有するグアニミン化合物における上記欠陥を克服するため鋭意検討した結果、製造が簡易であり、各種の官能基を有する化合物と著しく優れた反応性を示す活性アミノ基を有し、且つ加水分解、熱、光等による含フッ素置換基の離脱が殆んどなく、機能を長期にわたり維持することができ、ゴム材料、離型剤、撥水撥油剤、光学材料、ガス分離膜材料、レジスト材料、防汚塗料、耐候性塗料、紙加工剤、繊維処理剤、耐熱性樹脂、界面活性剤、除虫剤、防霉剤、医薬等として有用な含フッ素重合体、含フッ素化合物を提供することができる新規な含フッ素

3

グアニミン化合物を見出し、更に副生物が著しく少なく高純度で所期目的化合物が得られ精製分離工程等製造が簡便であり、且つ所期目的化合物が高収率で得られる優れた製造法を見出して本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

一般式



(式中、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}$ 、 C_4F_9 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}-\text{O}$ 基の中から選ばれる 1 種、 R_2 は F 原子および/又は CF_2 基、 R_3 はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる 1 種、 n は 1~7 の中から選ばれる整数を示す) で表わされる含フッ素グアニミン化合物、及び



(式中、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}$ 、 C_4F_9 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}-\text{O}$ 基の中から選ばれる 1 種、 R_2 は F 原子

5

4

および/又は CF_2 基、 R_3 はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる 1 種、 n は 1~7 の中から選ばれる整数を示す) で表わされる含フッ素ニトリルとジシアンジアミドとを反応させることを特徴とする含フッ素グアニミン化合物の製造法である。

本発明に係わる含フッ素グアニミン化合物 (I) において、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}$ 、 C_4F_9 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}-\text{O}$ 基の中から選ばれる 1 種であり、 R_2 は F 原子および/又は CF_2 基であるが、原料製造時の反応性等から R_2 は F 原子が特に好ましく、更に、 R_3 はメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる 1 種であるが、原料である含フッ素ニトリルの製造の簡便さ等からメチレン、エチレン基が特に好ましい。

かかる含フッ素グアニミン化合物 (I) の具体例としては、2,4-ジアミノ-6-(2,2,2-トリフルオロエチル)-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル)-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-

6

(1H, 1H -ヘプタフルオルブチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - ノナフルオルベンチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - ウンデカフルオルヘキシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - トリデカフルオルヘプチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - ペンタデカフルオルオクチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - ヘプタデカフルオルノニル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - ノナデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - ヘンエイコサフルオルウンデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - ペンタコサフルオルトリデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - ノナコサフルオルペンタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H - トリトリアコンタフルオルヘプタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3, 3 - トリフルオルブピル) - s - トリアジン、

7

リアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ヘプタコサフルオルペンタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ノナコサフルオルヘキサデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ヘントリアコンタフルオルヘプタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - トリトリアコンタフルオルオクタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (4, 4, 5, 5, 5 - ペンタフルオルベンチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - ノナフルオルヘプチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H - トリデカフルオルノニル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H - ペンタデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H - ヘプタデカフルオルウンデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H - ノナデカフルオルドデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミ

9

2,4 - ジアミノ - 6 - (3, 3, 4, 4, 4 - ペンタフルオルブチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ヘプタフルオルベンチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオルヘキシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ウンデカフルオルヘプチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - トリデカフルオルオクチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ペンタデカフルオルノニル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ヘプタデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ノナデカフルオルウンデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ヘンエイコサフルオルドデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - トリコサフルオルトリデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H - ペンタコサフルオルテトラデシル) - s - ト

8

ノ - 6 - (1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H - ノナコサフルオルヘプタデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (1 - メチル - 1H, 2H, 2H - ヘプタデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (3 - (トリフルオルメチル) - 3, 4, 4 - テトラフルオルブチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (5 - (トリフルオルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - オクタフルオルヘキシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (7 - (トリフルオルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - ドデカフルオルオクチル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (9 - (トリフルオルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - ヘキサデカフルオルデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (11 - (トリフルオルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - エイコサフルオルドデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (15 - (トリフルオルメチル) - 1H, 1H, 2H, 2H - オクタコサフルオルヘキサデシル) - s - トリアジン、2,4 - ジアミノ - 6 - (4 - (トリフルオルメチル) - 1H, 1H - オクタフルオルベ

10

ンチル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-
 - (6- (トリフルオルメチル) -1H,1H-ドデ
 カフルオルヘブチル) - s-トリアジン、2,4-
 ジアミノ-6- (8- (トリフルオルメチル) -
 1H,1H-ヘキサデカフルオルノニル) - s-トリ
 アジン、2,4-ジアミノ-6- (12- (トリフル
 オルメチル) -1H,1H-テトラコサフルオルトリ
 デシル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6
 - (4- (トリフルオルメチル) -4,5,5,5-テ
 トラフルオルベンチル) - s-トリアジン、2,4
 -ジアミノ-6- (8- (トリフルオルメチル)
 -1H,1H,2H,2H,3H,3H-ドデカフルオルノニル)
 - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (2-
 (ベルフルオルイソプロボキシ) -エチル) - s
 -トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (3,3,4,4
 -テトラフルオル-4- (ベルフルオルイソプロ
 ボキシ) -ブチル) - s-トリアジン、2,4-ジ
 アミノ-6- (6- (ベルフルオルイソプロボキ
 シ) -1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシ
 ル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (8-

1 1

-ジアミノ-6- (3- (トリフルオルメチル)
 -1H,1H,2H,2H-デカフルオルヘブチル) - s-
 トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (3,5-ビス
 (トリフルオルメチル) -1H,1H,2H,2H-ヘプタ
 フルオルヘキシル) - s-トリアジン、2,4-ジ
 アミノ-6- (3- (トリフルオルメチル) -1H
 ,1H,2H,2H-ドデカフルオルオクチル) - s-トリ
 アジン、2,4-ジアミノ-6- (3- (トリフ
 ルオルメチル) -4- (ベルフルオルイソプロボ
 キシ) -トリフルオルブチル) - s-トリアジン、
 2,4-ジアミノ-6- (3,5-ビス (トリフルオ
 ルメチル) -1H,1H,2H,2H-ウンデカフルオルオ
 クチル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6
 - (3,5,7-トリス (トリフルオルメチル) -1H
 ,1H,2H,2H-デカフルオルオクチル) - s-トリ
 アジン、2,4-ジアミノ-6- (2,4-ビス (ト
 リフルオルメチル) -1H,1H-ペンタデカフルオ
 ルノニル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-
 6- (3,5-ビス (トリフルオルメチル) -6-
 (ベルフルオルイソプロボキシ) -1H,1H,2H,2H

1 3

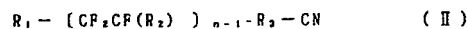
(ベルフルオルイソプロボキシ) -1H,1H,2H,2H
 -ドデカフルオルオクチル) - s-トリアジン、
 2,4-ジアミノ-6- (12- (ベルフルオルイソ
 プロボキシ) -1H,1H,2H,2H-エイコサフルオル
 ドデシル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-
 6- (14- (ベルフルオルイソプロボキシ) -1H
 ,1H,2H,2H-テトラコサフルオルテトラデシル)
 - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (7-
 (ベルフルオルイソプロボキシ) -1H,1H-ドデ
 カフルオルヘブチル) - s-トリアジン、2,4-
 ジアミノ-6- (11- (ベルフルオルイソプロボ
 キシ) -1H,1H-エイコサフルオルウンデシル)
 - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (9-
 (ベルフルオルイソプロボキシ) -1H,1H,2H,2H,
 3H,3H-ドデカフルオルノニル) - s-トリアジ
 ン、2,4-ジアミノ-6- (3- (トリフルオル
 メチル) -1H,1H,2H,2H-ヘキサフルオルベンチ
 ル) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (3-
 (トリフルオルメチル) -1H,1H,2H,2H-オク
 タフルオルヘキシル) - s-トリアジン、2,4

1 2

-ヘキサフルオルヘキシル) - s-トリアジン、
 2,4-ジアミノ-6- (7- (トリフルオルメチ
 ル) -1H,1H,2H,2H-ヘキサデカフルオルデシル
) - s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6- (11
 ,13-ビス (トリフルオルメチル) -1H,1H,2H,2
 H-トリコサフルオルテトラデシル) - s-トリ
 アジン等があげられるが、これらの化合物に限定
 されるものではない。

本発明に係る含フッ素グアニミン化合物 (I)
) は、

一般式



(式中、 R_1 は CF_3 、 C_2F_5 、 C_2F_7 、 $(CF_3)_2CF$ 、 C_4F_9 、
 $(CF_3)_2CF-O$ 基の中から選ばれる1種、 R_2 はF原子
 および/又は CF_3 基、 R_3 はメチレン、エチレン、
 トリメチレン、プロピレン基の中から選ばれる1
 種、 n は1~7の中から選ばれる整数を示す)

で表わされる含フッ素ニトリルとジシアンジアミ
 ドとを反応させることにより得ることができる。

上記した含フッ素ニトリル (II) は、例えば米

1 4

国特許第583,873号、同第3,283,020号、同第3,575,890号、特公昭39-30267、特開昭47-5368等に開示されている含フッ素基を有するヨウ化物、臭化物、塩化物等と青酸ソーダ、青酸カリ、アクリロニトリル、シアン化銅等のシアノ化剤を反応せしめることにより得ることができる。又、該含フッ素ニトリル(Ⅱ)に相当する含フッ素カルボン酸、アシルハロゲン化物等よりアミド化合物を得、更に五酸化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニル、芳香族スルホン酸等の脱水剤存在下で反応せしめる方法等によっても得ることができる。

かかる含フッ素ニトリル(Ⅱ)の具体的化合物としては、3,3,3-トリフルオルプロパンニトリル、3,3,4,4,4-ペンタフルオルブタンニトリル、2H,2H-ヘプタフルオルペンタンニトリル、2H,2H-ノナフルオルヘキサニトリル、2H,2H-ウンデカフルオルヘプタンニトリル、2H,2H-トリデカフルオルオクタンニトリル、2H,2H-ペンタデカフルオルノナンニトリル、2H,2H-ヘプタデ

15

カデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘントリアコクタフルオルオクタデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-トリトリアコクタフルオルノナデカンニトリル、5,5,6,6,6-ペンタフルオルヘキサニトリル、5,5,6,6,7,7,8,8,8-ノナフルオルオクタンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-トリデカフルオルデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ペンタデカフルオルウンデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ヘプタデカフルオルドデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ノナデカフルオルトリデカンニトリル、2H,2H,3H,3H,4H,4H-ノナコサフルオルオクタデカンニトリル、2-メチル-2H,3H,3H-ヘプタデカフルオルウンデカンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-4,5,5,5-テトラフルオルペンタンニトリル、8-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-ドデカフルオルノナンニトリル、12-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-エイコサフルオルトリデカンニトリル、16-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H-オクタコサフルオルヘプタデカンニトリル、5-(ト

17

カフルオルデカンニトリル、2H,2H-ノナデカフルオルウンデカンニトリル、2H,2H-ヘンエイコサフルオルドデカンニトリル、2H,2H-トリコサフルオルトリデカンニトリル、2H,2H-ノナコサフルオルヘキサデカンニトリル、2H,2H-トリトリアコクタフルオルオクタデカンニトリル、4,4,4-トリフルオルブタンニトリル、4,4,5,5,5-ペンタフルオルペンタンニトリル、4,4,5,5,6,6,6-ヘプタフルオルヘキサニトリル、4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオルヘプタンニトリル、2H,2H,3H,3H-トリデカフルオルノナンニトリル、2H,2H,3H,3H-ペンタデカフルオルデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘプタデカフルオルウンデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ノナデカフルオルドデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘンエイコサフルオルトリデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-トリコサフルオルテトラデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ペンタコサフルオルペンタデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ヘプタコサフルオルヘキサデカンニトリル、2H,2H,3H,3H-ノナコサフルオルヘプ

16

リフルオルメチル)-2H,2H-オクタフルオルヘキサニトリル、9-(トリフルオルメチル)-2H,2H-ヘキサデカフルオルデカンニトリル、13-(トリフルオルメチル)-2H,2H-テトラコサフルオルテトラデカンニトリル、5-(トリフルオルメチル)-5,6,6,6-テトラフルオルヘキサニトリル、9-(トリフルオルメチル)-2H,2H,3H,3H,4H,4H-ドデカフルオルデカンニトリル、3-(ベルフルオルイソプロボキシ)-プロパンニトリル、4,4,5,5-テトラフルオル-5-(ベルフルオルイソプロボキシ)-ペンタンニトリル、7-(ベルフルオルイソプロボキシ)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオルヘプタンニトリル、11-(ベルフルオルイソプロボキシ)-2H,2H,3H,3H-ヘキサデカフルオルウンデカンニトリル、8-(ベルフルオルイソプロボキシ)-2H,2H-ドデカフルオルオクタンニトリル、12-(ベルフルオルイソプロボキシ)-2H,2H-エイコサフルオルドデカンニトリル、10-(ベルフルオルイソプロボキシ)-2H,2H,3H,3H,4H,4H-ドデカフルオルデ

18

カンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-ヘキサフルオルヘキサニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-オクタフルオルヘプタニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-デカフルオルオクタニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-ヘプタフルオルヘプタニトリル、4-(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-ドデカフルオルノナンニトリル、4-(トリフルオルメチル)-5-(ペルフルオルイソプロポキシ)-トリフルオルペンタニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-ウンデカフルオルノナンニトリル、4,6,8-トリス(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-デカフルオルノナンニトリル、3,5-ビス(トリフルオルメチル)-2H, 2H-ペンタデカフルオルデカニトリル、4,6-ビス(トリフルオルメチル)-7-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H, 2H, 3H, 3H-ヘキサフルオルヘプタニトリル、8-(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-ヘキサ

デカフルオルウンデカニトリル、12,14-ビス(トリフルオルメチル)-2H, 2H, 3H, 3H-トリコサフルオルペンタデカニトリル等があげられるが、これらの化合物に限定されるものではない。

本発明に係わる含フッ素グアナミン化合物(I)の製造法において、上記した含フッ素ニトリル(II)とジシアンジアミドとの反応を、非水溶媒中、塩基性化合物の存在下にて行わしめることがより好ましい。

かかる非水溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール、2-エチルヘキサノール、ドデカノール、アリルアルコール、プロパギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ブタンジオール、グリセン、1,2,6-ヘキサントリオール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアル

19

コール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、2,2,2-トリフルオルエタノール等のヒドロキシル基を有する化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル等のエステル類、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、クラウンエーテル、アニソール等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド類、スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチル

20

アミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アニリン、シクロヘキシルアミン、ピリジン、ピペリジン、モノエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、アンモニア等のアミン類等があげられるが、特にアルコール類、アミン類等の非水プロトン溶媒、カルボン酸アミド類、スルホラン類、スルホキシド類等の非プロトン極性溶媒が好ましい。尚、これらの溶媒は単独あるいはアンモニアとアルコールの混合溶媒のごとく2種以上の混合系にて使用してもよく、場合により適宜選択することができる。

又、かかる塩基性化合物としては、例えばカリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、カリウムエチラート、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラー

21

—586—

22

ト等のアルカリ金属アルコラート、1,8-ジアザピシクロ〔5.4.0〕ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、ピペリジン、アンモニア等のアミン類等があげられるが、特にアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコラートが好ましく、これらを単独あるいは2種以上を共に用いてもよい。又、かかる化合物の添加量は、特に限定されないが、経済性の面から含フッ素ニトリルに対し20モル%~0.001モル%の量であり、場合により適宜選択することができる。

更に、該反応は、通常80℃以上、好ましくは100℃以上の温度で行う時、反応は急速に且つ円滑に進み高収率で所期目的化合物を得ることができる。しかし、反応温度が高くなるに従って副生成物の量が増加し、反応温度が150℃付近を超えると無視出来ない程度になり製品純度を低下させる為、150℃以上の反応温度は好ましくない。

又、該反応の系は、特に限定されないが、常圧下あるいは密閉容器中にて自然発生圧力下、更には加圧下にて行うことができ、場合により適宜

2 3

の重合性誘導体、あるいは他の重合可能な中間体等と共に共重合させることができる。

又、該含フッ素グアナミン化合物は、カルボン酸類、例えばフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、エチレンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,7,8-フェナントレンテ

2 5

選択することができる。

本発明に係わる新規な含フッ素グアナミン化合物は、公知化合物のペルフルオルアルキル基置換グアナミン化合物におけるアミノ基に比し著しく優れた反応性を有する活性アミノ基を有するため各種の反応性に優れ、重合性モノマー、各種含フッ素化合物誘導体の原料等として有用であるが、特に重合性モノマーとして有用である。

例えば、該含フッ素グアナミン化合物は、アルデヒド類、特にホルムアルデヒド、パラホルム、ヘキサメチレンテトラミン、メチルヘミホルマール、ブチルヘミホルマール等のホルムアルデヒド源、グリオキサールとの付加反応によるN-メチロール化物、更にアルコール類とアルキルエーテル化反応を行わしめたN-アルコキシメチル化物等の重合性中間体を提供することができ、かかる重合性中間体の1種または2種以上を重合あるいは用途により他の重合可能なモノマー、例えばメラミン、グアミン類、尿素、アルキル尿素、チオ尿素、アルキルチオ尿素、アリニン及びこれら

2 4

ラカルボン酸、あるいはこれらの前駆体である部分エステル化物、酸無水物、ハロゲンアシル化物等と共に重合せしめて、公知化合物のペルフルオルアルキル基置換グアナミン化合物からは得難いポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミド等の樹脂を提供することができ、またイソシアナート類、例えば1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ダイマー酸からのジイソシアナート、ビス(2-イソシアナートエチル)フマラート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)、キシリレンジイソシアナート、m-フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ジアニレンジイソシアナート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、2,6-トリレンジイソシアナート

2 6

ト等、あるいはこれらとポリオール、アミン、水等との反応により得られる多価イソシアナート等と共に重合せしめて、公知化合物のペルフルオルアルキル基置換グアナミン化合物からは得難いポリウレア等の樹脂を提供することができ、更に各種重合体、例えばウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の鎖伸長剤、架橋剤、硬化剤等としても用いることができるが、これらに限定されるものではない。

上記した如く、該含フッ素グアナミン化合物は、種々の化合物との重合性に優れているが、かかる重合は、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、界面重合等いずれの重合形態でもよく、場合により適宜選択することができる。

本発明に係わる新規な含フッ素グアナミン化合物において、該化合物の有するアミノ基は、各種の官能基を有する化合物と優れた反応性を示し、又該化合物の有する含フッ素置換基は、化学的、物理的に非常に安定であり、加水分解、熱、光等による含フッ素置換基の離脱が殆んど起らない為、所期の機能を長期にわたり維持することができる。

27

剤、凸版印刷の耐刷性向上剤、カメラ、機械等の撥油剤、撥水撥油剤、光学材料、ガス分離膜材料、レジスト材料、家電製品、自動車等の防汚性塗料、防食性塗料、耐候性塗料、着氷防止塗料、氷結防止塗料、プリント基板の防湿絶縁、半導体樹脂の防湿性向上等として電気部品、回路板等の防湿処理剤、包装用紙の油出にじみ防止、記録紙、ラベルの汚染防止、剝離紙の非粘着性付与等の紙加工剤、カーテン、ソファー、壁布、カーペット等のインテリア製品の防汚加工、繊維の透湿防止加工、吸汗加工、SR加工等の繊維加工剤、皮革処理剤、耐熱性樹脂、腐食防止剤、界面活性剤、除虫剤、防黴剤、医薬等として極めて有用な含フッ素重合体、含フッ素化合物を提供することができる。

〔実施例〕

次に、本発明を参考例、実施例により詳細に説明する。但し、これらの参考例、実施例記載は、本発明の範囲をこれらのみに限定するものではない。

29

、本発明の新規な含フッ素グアナミン化合物は、公知化合物では得難い機能性の優れた各種含フッ素重合体、含フッ素化合物を提供することができる極めて有用な化合物である。

又、本発明に係わる含フッ素グアナミン化合物の製造法は、上記した特定の化合物を用い、溶媒、反応助剤、反応温度等を適宜選定することにより、副生物が著しく少なく、高純度で所期目的化合物が得られ精製分離工程等製造が簡便であり、原料ロスが著しく少なく、且つ所期目的化合物を高収率で得ることができ、技術的、経済的に優れ、極めて実用性のあるものである。

かかる新規な含フッ素グアナミン化合物は、アルデヒド類、カルボン酸類、イソシアナート類等種々の化合物との重合性に優れ、且つ各種反応性にも優れて樹脂原料、誘導体原料とすることができ、ゴム材料、フィルムのプロッキング防止、樹脂の摩擦係数低下等として樹脂への添加剤、潤滑添加剤、離型剤、カーワックス等のワックス、テープの背面処理剤、静電印刷用キャリアの非粘着

28

参考例 1

2H,2H-ウンデカフルオルヘプタンニトリル
 $(CF_3(CF_2)_9CH_2CN)$ の製造：

強力な攪拌機、温度計、減圧蒸留装置を装着した 500ml 丸底フラスコに、十分に乾燥、微粉砕された 2H,2H-ウンデカフルオルヘプタンアミド
 $(CF_3(CF_2)_9CH_2CONH_2)$ 32.7g (0.1モル) と五酸化リン 17.0g (0.12モル) とを加え、十分に攪拌混合する。この混合物をマントルヒーターにて 100℃より 200℃まで徐々に加熱し、200~220℃にて 5 時間加熱を続ける。その後、減圧下にて蒸留を行い、反応物を取り出す。これを分留して、21.3g の $CF_3(CF_2)_9CH_2CN$ (沸点 65~68℃/6mmHg) を得る。

参考例 2

4,4,5,5,6,6,7,7-ヘプタフルオルヘプタンニトリル
 $(CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2CN)$ の製造：

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した500ml フラスコに、シアン化ナトリウム14.7g (0.3モル) と、ジメチルスルホキシド100mlとの混合物に、2-ペルフルオルブチル-1-ヨードエタン 37.4g (0.1モル)を加える。これを加えると発熱して60℃に達する。この混合物を80℃にて5時間攪拌しながら加熱すると、反応混合物は黒色の粘稠な液体となる。この反応物に、100mlの水を加え、得られた混合物を、エチルエーテルで抽出する。このエーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濾過する。これを分留して、16.7gの $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (沸点69~72℃/7mmHg)を得る。

参考例 3

7-(ペルフルオルイソプロポキシ)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオルヘプタンニトリル

[$(\text{CF}_3)_2\text{CFO}-(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$]の製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートを装着した500mlフラスコに、酢酸100mlと酢酸銅0.2gを加え、続いて亜鉛粉末6.9gを加え、攪拌す

3 1

攪拌すると、黒褐色液を得る。これを分留して、28.3gの $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (沸点97~99℃/5mmHg)を得る。

実施例 1

2,4-ジアミノ-6-(2,2,2-トリフルオルエチル)-s-トリアジンの製造:

内容積500mlの攪拌機付オートクレーブ中に、3,3,3-トリフルオルプロパンニトリル10.9g(0.1モル)、ジシアンジアミド12.6g(0.15モル)及び苛性カリ0.4gを予め溶解させたメタノール100mlを仕込み、温度110~115℃で攪拌しながら5時間反応させた。この反応混合物からメタノールを除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを50%メタノール水溶液にて再結晶を行い、13.1gの2,4-ジアミノ-6-(2,2,2-トリフルオルエチル)-s-トリアジン(白色結晶、融点247~249℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、 ^1H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

3 3

る。次いで内温を35℃に保持し、攪拌しながら、4-(ペルフルオルイソプロポキシ)-1-ヨード-ペルフルオルブタン [$(\text{CF}_3)_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{I}$] 51.2g(0.1モル)、アクリロニトリル6.4g(0.12モル)及び酢酸30mlの混合物を滴下ロートにて加え、1時間で滴下終了する。添加終了後、更に内温40℃に保持して5時間攪拌する。この反応混合物に蒸留水を加え水洗後、有機相を得る。これを分留して、31.6gの $(\text{CF}_3)_2\text{CFO}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (沸点95~98℃/4mmHg)を得る。

参考例 4

2H,2H,3H,3H,4H,4H-トリデカフルオルデカンニトリル [$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$]の製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した500mlフラスコに、1H,1H,2H,2H,3H,3H-1-ヒドロキシ-トリデカフルオルノナン [$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$] 37.8g(0.1モル)、シアン化第1銅9.9g(0.1モル)及び濃塩酸100mlを加える。この混合物を室温にて激しく攪拌し、発熱を伴うため氷水槽にて適時冷却する。この混合物を室温にて2時間

3 2

元素分析	C	H	N	F
測定値:	31.0%	3.1%	36.4%	29.6%
計算値:	31.10%	3.13%	36.26%	29.51%

赤外線吸収スペクトル分析

NH_2 基に基づく吸収 2.9 μ 、3.0 μ

C-Pに基づく吸収 7.3~9.1 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基づく吸収 12.1 μ

^1H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: d_6 -DMSO)

NH_2 基に基づく吸収 δ 値 6.65ppm

(シングレット)

実施例 2

2,4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペンタフルオルプロピル)-s-トリアジンの製造:

内容積500mlの攪拌機付オートクレーブ中に、3,3,4,4,4-ペンタフルオルブタンニトリル15.9g(0.1モル)、ジシアンジアミド16.8g(0.2モル)、水酸化リチウム0.5g、メチルセロソルブ100mlを仕込み、温度125~130℃で攪拌しながら10時間反応させた。この反応混合物からメチル

3 4

セロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを50%酢酸水溶液にて再結晶を行い、22.1gの2,4-ジアミノ-6-(2,2,3,3,3-ペンタフルオルプロピル)-s-トリアジン(白色結晶、融点 200~202℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	29.5%	2.5%	28.9%	39.2%
計算値:	29.64%	2.49%	28.80%	39.07%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基づく吸収 2.9μ、3.0 μ
C-F に基づく吸収 7.4~9.1 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基づく吸収 12.1 μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質

: TMS、溶媒: d₆-DMSO)

NH₂ 基に基づく吸収 δ 値 6.63ppm
(シングレット)

3 5

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基づく吸収 2.9μ、3.0 μ
C-F に基づく吸収 7.3~9.0 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基づく吸収 12.1 μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質

: TMS、溶媒: d₆-DMSO)

NH₂ 基に基づく吸収 δ 値 6.63ppm
(シングレット)

実施例 4

実施例 3 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 3 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアニミン化合物の融点を第 1 表に示す。

実施例 3

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナフルオルベンチル)-s-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml フラスコに、2H,2H-ノナフルオルヘキサニトリル 25.9g (0.1モル)、ジシアンジアミド 16.8g (0.2モル)、苛性カリ 0.4g、エチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 130~135℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、27.8g の 2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナフルオルベンチル)-s-トリアジン(白色結晶、融点 185~188℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	28.0%	1.7%	20.3%	50.1%
計算値:	28.00%	1.76%	20.41%	49.83%

3 6

再結晶溶媒	融点 (°C)	含フッ素グアニミン化合物名
50%メタノール水溶液	165~169	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ウンデカフルオルヘキシル)-s-トリアジン
酢酸エチル	173~176	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-トリデカフルオルヘプタチル)-s-トリアジン
同上	131~137	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ペンタデカフルオルオクタチル)-s-トリアジン
同上	125~128	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ヘプタデカフルオルノニル)-s-トリアジン
70%酢酸水溶液	120~123	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-トリコサフルオルドデシル)-s-トリアジン
アセトン	116~119	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H-ノナコサフルオルペンタデシル)-s-トリアジン

第 1 表

3 7

3 8

実施例 5

2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルプロピル)-s-トリアジンの製造:

内容積 500ml の攪拌機付オートクレーブ中に、4,4,4-トリフルオルブタンニトリル 12.3 g (0.1 モル)、ジシアンジアミド 11.8 g (0.14 モル)、苛性カリ 0.4 g、イソプロパノール 100 ml を仕込み、温度 130~135℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からイソプロパノールを除去した後、固形分を水洗し乾燥させた。次に、これを 50% 酢酸水溶液にて再結晶を行い、15.7 g の 2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオルプロピル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 199~201℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	34.8%	3.8%	33.8%	27.7%
計算値:	34.79%	3.89%	33.81%	27.51%

赤外線吸収スペクトル分析

3 9

色結晶、融点 212~214℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	32.7%	3.1%	27.1%	37.1%
計算値:	32.69%	3.14%	27.23%	36.94%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ, 3.0 μ
C-F に基く吸収 7.3~9.0 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基く吸収 12.1 μ
¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)
NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.67 ppm
(シングレット)

実施例 7

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500 ml フラスコに、4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオルヘブタンニトリル 27.3 g (0.1 モル)、ジシアンジ

4 1

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ, 3.0 μ
C-F に基く吸収 7.4~9.1 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基く吸収 12.1 μ
¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)
NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.64 ppm
(シングレット)

実施例 6

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル)-s-トリアジンの製造:

内容積 500 ml の攪拌機付オートクレーブ中に、4,4,5,5,5-ペンタフルオルペンタンニトリル 17.3 g (0.1 モル)、ジシアンジアミド 10.1 g (0.12 モル)、ナトリウムメチラート 0.05 g、メタノール 100 ml を仕込み、温度 125~130℃ で攪拌しながら 2 時間反応させた。この反応混合物からメタノールを除去した後、固形分を水洗し乾燥させた。次に、これを 50% 酢酸水溶液にて再結晶を行い、15.3 g の 2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル)-s-トリアジン (白

4 0

アミド 16.8 g (0.2 モル)、苛性ソーダ 0.3 g、メチルセロソルブ 200 ml を仕込み、温度 120~125℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、26.1 g の 2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 162~164℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	30.3%	2.2%	19.5%	48.0%
計算値:	30.26%	2.26%	19.61%	47.87%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ, 3.0 μ
C-F に基く吸収 7.3~9.1 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基く吸収 12.1 μ
¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)

4 2

NH₂基に基づく吸収 δ 値 6.65ppm
(シングレット)

実施例 8

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルニル)-s-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml フラスコに、2H,2H,3H,3H-ペンタデカフルオルデカンニトリル 42.3g (0.1モル)、ジシアンジアミド 12.6g (0.15モル)、苛性カリ 0.6g、エチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 130~135℃ にて攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、42.1g の 2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルニル)-s-トリアジン(白色結晶、融点 133~135℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F
測定値: 28.3% 1.6% 13.8% 56.4%
計算値: 28.42% 1.59% 13.81% 56.18%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂基に基づく吸収 2.9μ, 3.0μ
C-F に基づく吸収 7.4~9.1 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基づく吸収 12.1μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)

NH₂基に基づく吸収 δ 値 6.64ppm
(シングレット)

実施例 9

実施例 8 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 8 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン化合物の融点を第 2 表に示す。

4 3

再結晶溶媒	融点(℃)	含フッ素グアナミン化合物名
50%メタノール水溶液	183~185	2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5-ヘプタフルオルペンチル)-s-トリアジン
同上	176~178	2,4-ジアミノ-6-(4H,1H,2H,2H-ウンデカフルオルヘプチル)-s-トリアジン
酢酸エチル	111~113	2,4-ジアミノ-6-(4H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクタチル)-s-トリアジン
同上	127~129	2,4-ジアミノ-6-(4H,1H,2H,2H-ヘキサデカフルオルデシチル)-s-トリアジン
同上	122~124	2,4-ジアミノ-6-(4H,1H,2H,2H-ノナデカフルオルウンデシチル)-s-トリアジン
70%酢酸水溶液	119~121	2,4-ジアミノ-6-(4H,1H,2H,2H-ヘンエイコサフルオルドデシチル)-s-トリアジン
酢酸	114~118	2,4-ジアミノ-6-(4H,1H,2H,2H-ペンタコサフルオルテトラデシチル)-s-トリアジン
アセトン	102~105	2,4-ジアミノ-6-(4H,1H,2H,2H-トリトリアコンタフルオルオクタデシチル)-s-トリアジン
同上	123~125	2,4-ジアミノ-6-(3-(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-ドデシルフルオルオクタチル)-s-トリアジン
同上	119~121	2,4-ジアミノ-6-(3,5-ビス(トリフルオルメチル)-1H,1H,2H,2H-ウンデシルフルオルオクタチル)-s-トリアジン

第2表

4 4

実施例 10

2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオルヘプチル)-s-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml フラスコに、5,5,6,6,7,7,8,8-ノナフルオルオクタニトリル 28.7g (0.1モル)、ジシアンジアミド 16.8g (0.2モル)、苛性カリ 0.2g、メチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 120~125℃ で攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルにて再結晶を行い、30.1g の 2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,6,6,7,7,7-ノナフルオルヘプチル)-s-トリアジン(白色結晶、融点 174~177℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析 C H N F
測定値: 32.4% 2.7% 19.0% 46.0%
計算値: 32.36% 2.71% 18.87% 46.06%

4 5

4 6

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ、3.0 μ、

C-F に基く吸収 7.3~9.1 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.64ppm

(シングレット)

実施例 11

実施例 10 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 10 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン化合物の融点を第 3 表に示す。

再結晶溶媒	融点 (°C)	含フッ素グアナミン化合物名
50%メタノール水溶液	215~217	2,4-ジアミノ-6-(4,4,4-トリフルオルブチル)-s-トリアジン
同 上	184~187	2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,5-ペンタフルオルベンチル)-s-トリアジン
同 上	127~133	2,4-ジアミノ-6-(4,4,5,5,5-ペンタフルオルオクチル)-s-トリアジン
50%酢酸水溶液	115~118	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-ヘキサフルオルウンデシル)-s-トリアジン
同 上	117~119	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-トリコサフルオルトラデシル)-s-トリアジン
同 上	109~113	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H,3H,3H-ノナコサフルオルヘプタデシル)-s-トリアジン

第3表

47

実施例 12

2,4-ジアミノ-6-(3-(トリフルオルメチル)-3,4,4,4-テトラフルオルブチル)-s-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml フラスコに、4-(トリフルオルメチル)-4,5,5,5-テトラフルオルペンタンニトリル 22.3g (0.1モル)、ジシアンジアミド 12.6g (0.15モル)、苛性ソーダ 0.3g、エチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 130~135℃で攪拌しながら10時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを50%酢酸水溶液にて再結晶を行い、24.3gの2,4-ジアミノ-6-(3-(トリフルオルメチル)-3,4,4,4-テトラフルオルブチル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 165~168℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

49

48

元素分析

	C	H	N	F
測定値:	31.1%	2.6%	22.9%	43.4%
計算値:	31.28%	2.63%	22.80%	43.29%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ、3.0 μ

C-F に基く吸収 7.4~9.1 μ (幅広い吸収)

トリアジン核に基く吸収 12.1 μ

¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.64ppm

(シングレット)

実施例 13

実施例 12 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 12 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン化合物の融点を第 4 表に示す。

50

第4表

再結晶溶媒	融点 (°C)	含フッ素グアミン化合物名
酢酸エチル	121~123	2,4-ジアミノ-6-〔7-(トリフルオルメチル)-1H,2H,2H-トデカフルオルオクシ)-s-トリアジン
同上	115~117	2,4-ジアミノ-6-〔9-(トリフルオルメチル)-1H,2H,2H-ヘキサデカフルオルオクシ)-s-トリアジン
50%酢酸水溶液	107~111	2,4-ジアミノ-6-〔15-(トリフルオルメチル)-1H,2H,2H-オクタコサフルオルオヘキサデシル)-s-トリアジン
同上	154~157	2,4-ジアミノ-6-〔4-(トリフルオルメチル)-1H,2H-オクタフルオルベンシル)-s-トリアジン
同上	114~116	2,4-ジアミノ-6-〔10-(トリフルオルメチル)-1H,2H-エICOSAフルオルウンデシル)-s-トリアジン
50%メタノール水溶液	129~132	2,4-ジアミノ-6-〔6-(トリフルオルメチル)-4,4,5,5,6,7,7,7-オクタフルオルヘプタシル)-s-トリアジン
同上	117~120	2,4-ジアミノ-6-〔3,5-ビス(トリフルオルメチル)-3,4,4,5,6,6,6-ヘプタフルオルヘキシル)-s-トリアジン

5 1

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ 、3.0 μ C-F に基く吸収 7.3~9.1 μ (幅広い吸収)トリアジン核に基く吸収 12.1 μ ¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.66ppm

(シングレット)

実施例 1 5

2,4-ジアミノ-6-〔6-(ペルフルオリソプロボキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジンの製造:

内容積 500ml の攪拌機付オートクレーブ中に、7-(ペルフルオリソプロボキシ)-2H,2H,3H,3H-オクタフルオルヘプタニトリル 43.9g (0.1 モル)、ジシアンジアミド 11.8g (0.14 モル)、苛性ソーダ 0.4 g、メタノール 100ml を仕込み、温度 140~145℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からメタノールを除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、こ

5 3

実施例 1 4

2,4-ジアミノ-6-〔2-(ペルフルオリソプロボキシ)-エチル)-s-トリアジンの製造:

内容積 500ml の攪拌機付オートクレーブ中に、3-(ペルフルオリソプロボキシ)-プロパンニトリル 23.9g (0.1 モル)、ジシアンジアミド 10.1g (0.12 モル)、苛性カリ 0.3 g、メチルセロソルブ 100ml を仕込み、温度 110~115℃ で攪拌しながら 5 時間反応させた。この反応混合物からメチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを 50% メタノール水溶液にて再結晶を行い、20.4g の 2,4-ジアミノ-6-〔2-(ペルフルオリソプロボキシ)-エチル)-s-トリアジン(白色結晶、融点 162~165℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	29.7%	2.4%	21.7%	41.3%
計算値:	29.73%	2.50%	21.67%	41.15%

5 2

れを酢酸エチルにて再結晶を行い、37.1g の 2,4-ジアミノ-6-〔6-(ペルフルオリソプロボキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジン(白色結晶、融点 119~122℃)を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	27.5%	1.5%	13.5%	54.6%
計算値:	27.55%	1.54%	13.38%	54.47%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基く吸収 2.9 μ 、3.0 μ C-F に基く吸収 7.4~9.1 μ (幅広い吸収)トリアジン核に基く吸収 12.1 μ ¹H核磁気共鳴吸収スペクトル分析(内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)NH₂ 基に基く吸収 δ 値 6.67ppm

(シングレット)

実施例 1 6

2,4-ジアミノ-6-〔3,3,4,4-テトラフル

5 4

オル-4-(ペルフルオリソプロボキシ)-ブチル)-s-トリアジンの製造:

攪拌機、温度計、還流冷却器を装着した 500ml フラスコに、4,4,5,5-テトラフルオール-5-(ペルフルオリソプロボキシ)-ペンタンニトリル 33.9g (0.1モル)、ジシアンジアミド 16.8g (0.2モル)、水酸化リチウム 0.3g、エチルセロソルブ 200ml を仕込み、温度 130~135℃ で攪拌しながら 10 時間反応させた。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し、減圧乾燥させた。次に、これを 50% 酢酸水溶液にて再結晶を行い、36.8g の 2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4-テトラフルオール-4-(ペルフルオリソプロボキシ)-ブチル)-s-トリアジン (白色結晶、融点 129~133℃) を得た。該目的物の元素分析、赤外線吸収スペクトル分析、¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析結果を下記に示す。

元素分析	C	H	N	F
測定値:	28.3%	1.9%	16.6%	49.5%
計算値:	28.38%	1.91%	16.55%	49.38%

赤外線吸収スペクトル分析

NH₂ 基に基づく吸収 2.9 μ、3.0 μ
C-F に基づく吸収 7.3~9.0 μ (幅広い吸収)
トリアジン核に基づく吸収 12.1 μ

¹H 核磁気共鳴吸収スペクトル分析 (内部標準物質: TMS、溶媒: d₆-DMSO)

NH₂ 基に基づく吸収 δ 値 6.65ppm
(シングレット)

実施例 17

実施例 16 における含フッ素ニトリルを変化させて、実施例 16 と同様の手順で反応及び処理を行った。該目的生成物である含フッ素グアナミン化合物の融点を第 5 表に示す。

5 5

5 6

実施例 18

2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオロプロピル)-s-トリアジンの N-メチロール化合物の製造:

実施例 5 の方法で得られた 2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオロプロピル)-s-トリアジン 10.4g (0.05モル) に、10% 苛性ソーダ水溶液で pH10.5 に調整した 37% ホルマリン 16.4g (ホルムアルデヒド 0.2モル) を加えた。この混合物を温度 70~75℃ にて 30 分間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオロプロピル)-s-トリアジン 1モルに対しホルムアルデヒド 3.6モルが結合したものであった。

実施例 19

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4-ペンタフルオロブチル)-s-トリアジンの N-メチロール化合物の製造:

実施例 6 の方法で得られた 2,4-ジアミノ-6

第5表

再結晶溶媒	融点 (°C)	含フッ素グアナミン化合物名
酢酸エチル	125~128	2,4-ジアミノ-6-[5-(ペルフルオリソプロボキシ)-1H,1H,2H,2H-クワタフルオールペンチル]-s-トリアジン
50% 酢酸水溶液	116~119	2,4-ジアミノ-6-[8-(ペルフルオリソプロボキシ)-1H,1H,2H,2H-ドデカフルオールオクタチル]-s-トリアジン
同上	112~115	2,4-ジアミノ-6-[10-(ペルフルオリソプロボキシ)-1H,1H,2H,2H-ヘキサデカフルオールデシル]-s-トリアジン
同上	107~110	2,4-ジアミノ-6-[14-(ペルフルオリソプロボキシ)-1H,1H,2H,2H-テトラコサフルオールテトラデシル]-s-トリアジン
同上	121~123	2,4-ジアミノ-6-[7-(ペルフルオリソプロボキシ)-4,4,5,5,6,6,7,7-オクタフルオールヘプタチル]-s-トリアジン
50% メタノール水溶液	114~117	2,4-ジアミノ-6-[3-(トリフルオルメチル)-4-(ペルフルオリソプロボキシ)-3,4,4-トリフルオールブチル]-s-トリアジン

5 7

—595—

5 8

-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル)-s-トリアジン12.9g (0.05モル)に、10%苛性ソーダ水溶液でpH10.5に調整した37%ホルマリン18.8g (ホルムアルデヒド0.23モル)を加えた。この混合物を温度70~75℃にて30分間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,4-ペンタフルオルブチル)-s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.7モルが結合したものであった。

実施例 20

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の製造:

実施例9の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン22.9g (0.05モル)に、10%苛性ソーダ水溶液でpH10.0に調整した37%ホルマリン18.8g (ホルムアルデヒド0.23モル)を加えた。この混合物を温度70~75℃にて30分間攪拌し

ながら加熱した。この反応混合物は透明な液であり、これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.4モルが結合したものであった。

実施例 21

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の製造:

実施例9の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル)-s-トリアジン27.9g (0.05モル)に、10%苛性ソーダ水溶液でpH11.0に調整した37%ホルマリン41.0g (ホルムアルデヒド0.5モル)を加えた。この混合物を温度75~80℃にて1時間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は二層に分離した液であり、これを減圧下にて脱水を行い、粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオルデシル)-s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒ

59

ド3.7モルが結合したものであった。

実施例 22

2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオリソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の製造:

実施例15の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオリソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジン26.2g (0.05モル)に、10%苛性ソーダ水溶液でpH11.5に調整した37%ホルマリン20.5g (ホルムアルデヒド0.25モル)を加えた。この混合物は温度75~80℃にて1時間攪拌しながら加熱した。この反応混合物は二層に分離した液であり、これを減圧下にて脱水を行い、粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオリソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.6モルが結合したものであった。

61

60

実施例18~22に示した如く、これらの新規な含フッ素グアニン化合物は、ホルムアルデヒド源と温和な条件下で極めて容易に多メチロール化反応を行い、かかる化合物におけるアミノ基が非常に優れた反応性を有するものであり、また樹脂中間体として極めて有用な該化合物のN-メチロール化物を提供するものであった。

実施例 23

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メトキシメチル化物の製造:

実施例20の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン10.0gのN-メチロール化物(該トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.4モル結合)の反応混合物を、減圧下にて脱水を行い、これにメタノール50mlを添加した。この混合物を20%硫酸でpH2.0に調整した後、温度40~45℃にて2時間加熱した。この反応混合物を10%苛性ソーダ水溶液でpH9.0に調整した後、減圧

62

下にてメタノール、水を除去し、更に固形分を濾過して粘稠な液を得た。これを分析した結果、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン1モルに対しN-メトキシメチル基 3.1当量が結合したものであった。

上記に示した如く、この新規な含フッ素グアナミン化合物のN-メチロール化物は、アルコールと温和な条件下で容易にアルキルエーテル化反応を行い、非常に優れた反応性を有するものであり、また樹脂中間体として極めて有用な該化合物のN-アルコキシメチル化物を提供するものであった。

実施例 2 4

N-メチロール化含フッ素グアナミン化合物の重合及び該樹脂の撥水性試験：

実施例 1 8 ~ 2 2 で得られた含フッ素グアナミン化合物のN-メチロール化物を用い、水-エタノール（重量比50/50）の溶媒にて5重量%溶液を作製した。これに、触媒として塩化アンモニウム30重量%（該樹脂固形分に対し）を添加した。

6 3

第6表	含フッ素グアナミン化合物のN-メチロール化物名	撥水性（スプレー法）
実施例	2,4-ジアミノ-6-(3,3,3-トリフルオロプロピル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例18）	50
"	2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4-ペンタフルオロブチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例19）	70
"	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例20）	70
"	2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ヘptaデカフルオルデシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例21）	80
"	2,4-ジアミノ-6-(6-(ペルフルオロイソプロポキシ)-1H,1H,2H,2H-オクタフルオルヘキシル)-s-トリアジンのN-メチロール化物（実施例22）	80
比較例	—（未処理）	0

6 5

この溶液を用いて、綿布に該樹脂を1重量%（布重量に対し）付着させ、次に、この処理した綿布を乾燥させ、140℃-5分の条件にて硬化させた。この硬化処理した綿布を用い、撥水性試験を行った結果を第6表に示す。

第6表に示す如く、この新規な含フッ素グアナミン化合物のN-メチロール化物は、非常に優れた撥水性を示し、該化合物は極めて優れた性質を有するものであった。

尚、撥水性試験は、JIS L 1005（スプレー法）に準拠して試験を行った。

6 4

実施例 2 5

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の重合及び含フッ素置換基の安定性試験：

実施例 2 0 の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物 5.0 g をエタノール10mlに溶解させ、硬化触媒としてp-トルエンスルホン酸 0.025 g を加え、亜鉛メッキ鋼板に塗布後、140℃-20分の条件で加熱硬化させた。

この塗装鋼板を用い、ウェザー-O-メーターにて600時間の曝露試験を行った。該試験鋼板の塗膜を剝離し元素分析を行った結果、F含有量47.5%（試験前測定値 F含有量47.9%）であった。

上記に示した如く、この新規な含フッ素グアナミン化合物のN-メチロール化物は、重合性に優れ、更に該化合物の含フッ素置換基は紫外線、水等では脱離し難く、極めて優れた性質を有するも

のであった。

実施例 26

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンによるウレタン樹脂の硬化試験:

無水メチルエチルケトン200gにポリプロピレングリコール(数平均分子量1000) 100g(0.1モル)及びトリメチロールプロパン 2.7g(0.02モル)を添加混合した。次に、内温を60℃に保持しながら、2,4-トリレンジイソシアナート41.8g(0.24モル)を滴下添加した後、3時間反応させた。この得られた末端にイソシアナート基を有するウレタン樹脂に実施例9の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジン45.7g(0.1モル)を添加溶解させ、この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、60℃にて10分間加熱した。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表面を10回ラビングしても塗膜の剝離は見られず、十分に硬化した優れた塗

67

た布で塗膜表面を10回ラビングしても塗膜の剝離は見られず、十分に硬化した優れた塗膜であった。

上記に示した如く、該含フッ素グアナミン化合物は、エポキシ樹脂を十分に硬化させ、樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等に非常に優れた架橋剤として提供することができ、更に該化合物のアミノ基はエポキシ基との反応性に著しく富んでいるものであった。

実施例 28

2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルノニル)-s-トリアジンの製造:

実施例8における10時間反応の代わりに、40時間反応する以外は、実施例8と同様の手順で反応及び処理を行い、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-ペンタデカフルオルノニル)-s-トリアジン49.3g(収率97.2%)を得た。尚、この反応混合物(処理前)をガスクロマトグラフィーで分析した結果、原料及び所期目的化合物以外の化合物は0.16重量%(対仕込含フッ素ニトリル)であった。

69

膜であった。

上記に示した如く、該含フッ素グアナミン化合物は、ウレタン樹脂を十分に硬化させ、樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等に非常に優れた架橋剤として提供することができ、更に該化合物のアミノ基はイソシアナート基との反応性に著しく富んでいるものであった。

実施例 27

2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジンによるエポキシ樹脂の硬化試験:

エポキシ樹脂エポコート® 828(シェル社製品) 100gをメチルイソブチルケトン 200gに溶解させ、これに実施例7の方法で得られた2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオルヘキシル)-s-トリアジン47gを添加し、溶解させて樹脂溶液を調整した。この樹脂溶液を亜鉛メッキ鋼板に塗布後、105℃で30分間、更に150℃にて2時間加熱した。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させ

68

上記に示した如く、本発明に係わる特定の含フッ素ニトリルとジシアンジアミドとを反応せしめる製造法によると、所期目的化合物である新規含フッ素グアナミン化合物が極めて高収率で得られ、更に、かかる製造法は、副生物が殆んどなく極めて高純度で所期目的化合物が得られること、原料ロスが著しく少ないこと、製造が簡易であること、副生物が極めて少なく高収率の為精製分離等の工程が簡便であること等著しく優れているものであった。

比較例 1

実施例25における2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチル)-s-トリアジンのN-メチロール化物の代わりに、2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオルオクチルオキシ)-s-トリアジンのN-メチロール化物(該トリアジン1モルに対しホルムアルデヒド3.5モル結合)を用いる以外は、実施例25と同様の手順で亜鉛メッキ鋼板に塗布後、加熱硬化させた。この塗装鋼板を用い、ウェザー

オーメーターにて600時間の曝露試験を行った。
該試験鋼板の塗膜を剝離し元素分析を行った結果、F含有量31.4%（試験前測定値 F含有量46.1%）であり、該化合物は、含フッ素置換基が著しく脱離し、所期の機能を長期にわたり維持することが困難なものであった。

比較例 2

2,4-ジアミノ-6-(ペルフルオロオクチル)-s-トリアジンによるウレタン樹脂の硬化試験：

実施例 26 における実施例 9 の方法で得られた 2,4-ジアミノ-6-(1H,1H,2H,2H-トリデカフルオロオクチル)-s-トリアジン45.7gの代わりに、2,4-ジアミノ-6-(ペルフルオロオクチル)-s-トリアジン52.9gにする以外は、実施例 26 と同様の手順で樹脂調整及び塗膜硬化試験を行った。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表面を2回ラビングすると塗膜が剝離し、殆んど硬化していないものであった。

7 1

ていないものであった。

上記に示した如く、公知化合物のペルフルオロアルキル基置換グアナミン化合物を架橋剤として用いた場合、エポキシ樹脂は殆んど硬化せず、該樹脂硬化速度、硬化樹脂強度等が著しく不足し架橋剤として提供するには極めて不満足であり、また該化合物のアミノ基は本発明に係わる化合物のアミノ基に比してエポキシ基との反応性が著しく乏しいものであった。

比較例 4

2,4-ジアミノ-6-n-ノニル-s-トリアジンの製造：

実施例 8 における2H,2H,3H,3H-ペンタデカフルオルデカンニトリル42.3g(0.1モル)の代わりに、n-デカンニトリル15.3g(0.1モル)を用いる以外は、実施例 8 と同様の手順で反応を行った。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これをアセトンで再結晶を行い、2,4-ジアミノ-6-n-ノニル-s-トリアジン 6.4g (

7 3

上記に示した如く、公知化合物のペルフルオロアルキル基置換グアナミン化合物を架橋剤として用いた場合、ウレタン樹脂は殆んど硬化せず、架橋剤として提供するには極めて不満足であり、また該化合物のアミノ基は本発明に係わる化合物のアミノ基に比してイソシアナート基との反応性が著しく乏しいものであった。

比較例 3

2,4-ジアミノ-6-(ペルフルオロヘキシル)-s-トリアジンによるエポキシ樹脂の硬化試験：

実施例 27 における実施例 7 の方法で得られた 2,4-ジアミノ-6-(3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシル)-s-トリアジン47gの代わりに、2,4-ジアミノ-6-(ペルフルオロヘキシル)-s-トリアジン57gにする以外は、実施例 27 と同様の手順で樹脂調整及び塗膜硬化試験を行った。この加熱処理した塗装鋼板の塗膜は、メチルエチルケトンを含浸させた布で塗膜表面を2回ラビングすると塗膜が剝離し、殆んど硬化し

7 2

収率27.0%)を得た。

上記に示した如く、脂肪族ニトリルとジシアンジアミドとを反応せしめる方法は、所期目的化合物の収率が極めて低く、工業的、経済的に著しく制限を受けるものであり、本発明における特定の含フッ素ニトリルを用いジシアンジアミドと反応せしめて極めて高収率で含フッ素グアナミン化合物を製造する方法が、副生物が殆んどなく極めて高純度で所期目的化合物が得られること、原料ロスが著しく少ないこと、精製分離工程等製造が簡便であること等製造上非常に重要な課題に極めて優れているのに比し、脂肪族ニトリルを用いる方法は、これらの点で著しく劣っているものであった。

比較例 5

2,4-ジアミノ-6-(6,6,7,7,8,8,9,9-ノナフルオルノニル)-s-トリアジンの製造：

実施例 8 における2H,2H,3H,3H-ペンタデカフルオルデカンニトリル42.3g(0.1モル)の代わりに、7,7,8,8,9,9,10,10-ノナフルオルデカン

7 4

ニトリル31.5g(0.1モル)を用いる以外は実施例8と同様の手順で反応を行った。この反応混合物からエチルセロソルブを減圧下で除去した後、固形分を水洗し減圧乾燥させた。次に、これを酢酸エチルで再結晶を行い、2,4-ジアミノ-6-(6,6,7,7,8,8,9,9,9-ノナフルオルノニル)-s-トリアジン11.3g(収率28.3%)(元素分析、赤外線吸収スペクトル分析にて同定)を得た。

上記に示した如く、本発明において特定する以外の該含フッ素ニトリルとジシアンジアミドとを反応せしめる方法は、所期目的化合物の収率が極めて低く、精製分離等の工程が煩雑であること、原料ロスが著しく多いこと等製造上の重大な欠陥を有し、本発明における特定の含フッ素ニトリルを用いた場合に比し、著しく劣っているものであった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社